

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176826  
(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

C23C 16/40  
C23C 16/44  
H01L 21/205  
H01L 21/316  
H01L 27/108  
H01L 21/8242

(21)Application number : 06-326971  
(22)Date of filing : 28.12.1994

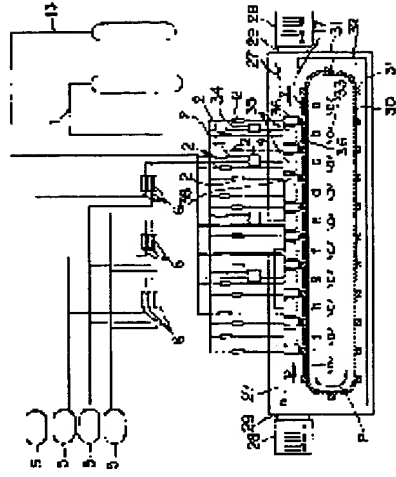
(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
(72)Inventor : YUKI AKIMASA  
KAWAHARA TAKAAKI  
MAKITA TETSUO  
SANKOU MIKIO  
ONO KOICHI  
OKUDAIRA TOMOHIITO

## (54) THIN FILM DEPOSITING DEVICE BY CVD, DEPOSITION METHOD AND LIQUID MATERIAL VESSEL USED IN THE DEVICE OR METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a thin film excellent in electrical characteristics by forming a thin film on a substrate under plural gas heads each capable of independently adjusting the material jetting speed, moving the substrate and forming a thin film.

CONSTITUTION: Plural reaction chambers (b) to (i) are formed in a CVD device. A substrate 17 is introduced into the lower part of the respective reaction chambers (b) to (i) by a mobile susceptor 30. A carrier gas and a reacting gas are supplied to the chambers (b) to (i) from cylinders 1 and 13. A liq. material is vaporized in respective vaporizers 4, and the vaporized material is blown against the substrate 17 from respective gas heads 35. The substrate 17 is heated by respective heating lamps 33 and subjected to a reaction. A film is formed under optimum material conditions and in an optimum thermal atmosphere in the initial, intermediate and final film forming steps.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-176826

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	16/40			
	16/44	B		
H 0 1 L	21/205			
	21/316	X		
		7735-4M	H 0 1 L 27/ 10	6 5 1
		審査請求	未請求	請求項の数19
			OL	(全 20 頁)
				最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-326971

(22)出願日 平成6年(1994)12月28日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 結城 昭正

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72)発明者 川原 孝昭

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱重機株式会社半導体基礎研究所内

(72) 発明者 蒔田 哲郎

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱重機株式会社半導体基礎研究所内

(74) 代理人 弁理士 高田 守 (外4名)

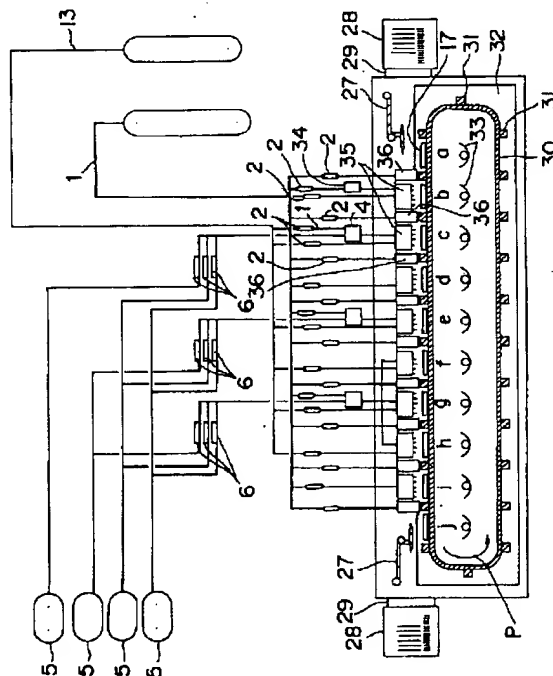
[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】 CVD法による薄膜の堆積装置及び堆積方法並びに該堆積装置又は該堆積方法で用いられるCVD原料及び液体原料容器

(57) 【要約】

【目的】 基板上に、DRAMのキャパシタの絶縁膜として適切な電気特性を備えた薄膜を形成することができる手段を得ることを目的とする。

【構成】 本発明にかかるＣＶＤ装置においては、ガスヘッド３６及び加熱ランプ３３の下で、基板１７が成膜処理されつつ移動させられ、これによって成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて、最適な熱雰囲気で成膜が行われ、優れた電気特性を備えた薄膜が形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を液体のままで気化部へ供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を高温にして気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、

一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて薄膜を形成するようになっていたことを特徴とするCVD法による薄膜の堆積装置。

【請求項2】 液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を液体のままで気化部へ供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を高温にして気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、

上記液体原料容器が、テトラヒドロフラン[THF]にチタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]、バリウムジピバロイルメタナート[Ba(DPM)<sub>2</sub>]、ストロンチウムジピバロイルメタナート[Sr(DPM)<sub>2</sub>]又はチタンテトライソプロポキシド[TiIP]が0.01~1.0モル/リットルの濃度で溶解している溶液を含む液体のCVD原料を100~5000cc保持することができるようになっていて、

一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させてチタン酸バリウムストロンチウム[BST]膜を形成するようになっていたことを特徴とするCVD法による薄膜の堆積装置。

【請求項3】 液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を液体のままで気化部へ供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を高温にして気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、

上記基板との係合面が凸状に膨出してその最大膨出長が10~100μmとなるような形状とされ、薄膜形成時に上記基板を反った状態で保持する基板受け皿が設けられていることを特徴とするCVD法による薄膜の堆積装置。

【請求項4】 有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD

原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、

上記液体原料供給器として定量ディスペンサが用いられ、かつ薄膜形成終了後に上記定量ディスペンサを溶媒で置換・洗浄する洗浄手段が設けられていることを特徴とするCVD法による薄膜の堆積装置。

【請求項5】 有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、

液体のCVD原料を気化器内に供給するための配管に、圧力モニタと圧力調整機構とが設けられていることを特徴とするCVD法による薄膜の堆積装置。

【請求項6】 有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する複数の液体原料容器と、各液体原料容器毎に個別に設けられ該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する複数の液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、

気化器へのCVD原料供給経路に、各液体原料供給器から気化器に供給される複数の液体のCVD原料を均一に混合する攪拌混合機構が設けられていることを特徴とするCVD法による薄膜の堆積装置。

【請求項7】 有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、

予め溶媒が混入された不活性ガスを定常流れて気化器に定常供給する定常供給手段と、上記液体原料供給器から気化器側に供給される液体のCVD原料を上記定常流れに合流させる合流手段とが設けられていることを特徴とするCVD法による薄膜の堆積装置。

【請求項8】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて上記

基板上に薄膜を形成することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項9】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

CVD原料として、テトラヒドロフラン[THF]にチタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]、バリウムジピバロイルメタナート[Ba(DPM)<sub>2</sub>]、ストロンチウムジピバロイルメタナート[Sr(DPM)<sub>2</sub>]又はチタンテトライソプロポキシド[TTIP]が0.01~1.0モル/リットルの濃度で溶解している溶液を含む液体のCVD原料を用い、

上記液体原料容器を、上記液体のCVD原料を100~5000cc格納することができるように形成し、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて上記基板上にチタン酸バリウムストロンチウム[BST]膜を形成することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項10】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

上記基板として、トランジスタを覆う層間絶縁膜の表面にSrTiO<sub>3</sub>膜が堆積され、その上にストレージノードが形成されている基板を用いることを特徴とするCVD法によるキャパシタ誘電体薄膜の堆積方法。

【請求項11】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

上記基板として、トランジスタを覆う層間絶縁膜の表面に20~100オングストロームの厚さのシリコン膜が形成され、その上にストレージノードが形成されている基板を用いることを特徴とするCVD法によるキャパシタ誘電体薄膜の堆積方法。

【請求項12】 液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

上記薄膜の形成に先立ち、上記基板表面にアルコール蒸気を吹き付けることを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項13】 液体原料容器に保持された、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に定量供給し、該気化器内で液体のCVD原料を加熱して気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に少なくともチタンを含む金属酸化物薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

上記有機金属錯体として、チタンの有機金属錯体であるチタンテトライソプロポキシド[TTIP]とチタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]とを併用することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項14】 液体原料容器に保持された、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に定量供給し、該気化器内で液体のCVD原料を加熱して気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に少なくともチタンを含む金属酸化物薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、

薄膜形成初期にはチタンテトライソプロポキシド[TTIP]溶液を供給して薄膜を形成し、次にアニール処理を施し、この後チタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]溶液を用いて薄膜を形成することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【請求項15】 チタンの有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む、CVD法により基板上にチタンを含む金属酸化物誘電体薄膜を形成するために用いられるCVD原料であって、

上記チタンの有機金属錯体に、チタンテトライソプロポキシド[TTIP]、チタンジイソプロポキシジピバロイルメタナート[Ti(O-i-Pr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>]、チタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]、チタン(II)ジピバロイルメタナート[Ti(DPM)<sub>3</sub>]又はこれらの誘電体のうちの少なくとも2つが含まれることを特徴とするCVD原料。

【請求項16】 それぞれチタンの有機金属錯体が溶媒に溶解している複数の溶液を含む、CVD法により基板上にチタンを含む金属酸化物誘電体薄膜を形成するために用いられるCVD原料であって、上記のすべてのチタン有機金属錯体溶液が、所定の金属酸化物組成が得られるような混合比で予め混合されて均一な溶液となっていることを特徴とするCVD原料。

【請求項17】 上記チタンの有機金属錯体に、チタンジイソプロポキシジピバロイルメタナート[Ti(O-i-Pr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>]、チタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]、チタン(III)ジピバロイルメタナート[Ti(DPM)<sub>3</sub>]又はこれらの誘電体のうちの少なくとも1つが含まれることを特徴とする請求項16に記載されたC

VD原料。

【請求項18】 複数の有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む、CVD法により基板上に薄膜を形成するために用いられるCVD原料を保持する液体原料容器であって、容器内空間部に、上記CVD原料を攪拌する攪拌機構が設けられていることを特徴とする液体原料容器。

【請求項19】 液体原料容器に保持された、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のまま気化器に定量供給し、該気化器内で液体のCVD原料を加熱して気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に少なくともチタンを含む金属酸化物薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、薄膜形成初期にはスパッタによりBST薄膜を形成し、次にアニール処理を施し、この後チタニルジピバロイルメタナート $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ 溶液を用いて薄膜を形成することを特徴とするCVD法による薄膜の堆積方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、CVD (Chemical Vapor Deposition、化学気相堆積) 法による薄膜の堆積装置及び堆積方法並びに該堆積装置又は該堆積方法で用いられるCVD原料及び液体原料容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体メモリーやデバイスの集積化が急速に進んでおり、例えばダイナミックランダムアクセスメモリー (以下、これをDRAMという) では、この3年間にビット数が4倍になるといった急激なペースで開発が進められている。これはデバイスの高速化、低消費電力化、低コスト化等を図るといった目的を達するためである。しかしながら、これらの集積度がいかに向上しても、DRAMの構成要素であるキャパシタは一定の容量をもたなければならない。このため、キャパシタ用材料の膜厚を薄くする必要があるが、従来よりキャパシタ材料として用いられている $\text{SiO}_2$ では薄膜化に限界がある。しかしながら、 $\text{SiO}_2$ に代えて誘電率の高いキャパシタ用材料を用いれば、同じ膜厚で容量を大きくすることができるので、高誘電体 (高誘電率) 材料をメモリーデバイス用として利用するための研究が最近注目を集めている。

【0003】 このようなキャパシタ用材料に要求される特性としては、上記のように誘電率が高くかつ膜厚を薄くすることができることと、リーク電流が小さいこととが最も重要である。すなわち、高誘電率材料を用いるとともに、できる限り膜厚を薄くし、かつリーク電流を最小にする必要がある。一般的には、膜厚を $\text{SiO}_2$ 換算膜厚で1nm以下にし、1.65V印加時のリーク電流密度を $10^{-8} \text{ A/cm}^2$ のオーダー以下にすることが大まかな

開発目標とされている。また、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜を形成する場合、複雑な形状の物体への付き回り性が良好なCVD法による成膜が可能であることがプロセス上非常に有利である。このような観点から、酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛[PZT]、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛[PLZT]、チタン酸ストロンチウム又はチタン酸バリウム等の酸化物系誘電体膜を各種成膜法を用いて成膜するといった手法が検討されている。しかしながら、CVD法によって成膜することが最も有利であるのにもかかわらず、現時点では安定でかつ良好な気化特性を有するCVD原料が存在しないことが大きな問題となっている。これは、主としてCVD原料として多用されているβ-ジケトン系のジピバロイルメタン[DPM]化合物の加熱による気化特性が良好でないことに起因する。かくして、このような原料に起因する欠点のため、性能が良好でかつ作製再現性のよい誘電体薄膜を製造する技術は現時点では確立されていない状況にある。

【0004】 このような状況下において、本発明者らの一部は、従来より用いられている固体原料をテトラヒドロフラン[THF]という有機溶剤に溶解させた溶液からなる、気化性が飛躍的に高められたCVD原料を提案している (特願平4-252836号)。しかしながら、本発明者らがこのCVD原料を用いて、 $\text{SiO}_2$ 膜作製用等の従来のCVD法による薄膜の堆積装置 (溶液原料用) で誘電体膜の作製を試みたところ、装置およびプロセス上の種々の問題点があることが判明した。

【0005】 以下、このようなCVD原料を使用した従来例を、キャパシタ用のチタン酸バリウムストロンチウム[BST]膜をCVD法で成膜するようにしたCVD法による薄膜の堆積装置ないしは堆積方法について説明する。ここにおいて、Ba系及びSr系のCVD原料としては、有機金属錯体であるBa及びSrのジピバロイルメタン[DPM]化合物を $0.01 \sim 1 \text{ mol/l}$ の濃度でテトラヒドロフラン[THF]に溶解させた溶液を使用している。またTi系のCVD原料としては、チタンテトライソプロポキシド[TTIP]を使用している。

【0006】 図12は、従来より知られている液体原料用のCVD法による薄膜の堆積装置の概略構造を示す模式図である。図12において、1はアルゴンなどのキャリアガスを供給するキャリアガス供給管であり、2はマスフローコントローラ等のキャリアガス量調整器であり、3は気化器4への接続管である。また、5は液体のCVD原料を保持する液体原料容器であり、6は計量ポンプ等の液体原料供給器 (液体原料流量コントローラ) であり、42はCVD原料を圧送するための加圧管であり、7は液体のCVD原料を微粒化するためのノズルである。ここで、各液体原料容器5の材質は耐腐食性の高いSUS314とされている。そして、8は気化器4の加熱ヒーターであり、この加熱ヒーター8は温度検出セ

ンサー(図示せず)の出力に基づいて気化器4を一定温度に加熱・保持するようになっている。なお気化器4の壁温分布を均一にするために、気化器壁はアルミニウム等の熱伝導度の高い金属材料で形成されている。また、ノズル7は、その先端がキャリアガスの流速が最大になる接続管3の絞り部9に位置するよう配置され、該ノズル先端部は供給されたCVD原料の微粒化が効率よく行えるよう斜めにカットされている。

【0007】そして、10は原料ガス輸送管であり、11は上記原料ガス輸送管10を保温するための加熱ヒーターであり、12は原料ガス供給孔であり、13は反応ガス供給管である。ここで、反応ガス供給管13は、酸化剤を供給する。14は反応室15の加熱ヒーターであり、この加熱ヒーター14は反応器壁を加熱することによりCVD原料の再凝縮や粉付着を防止する。16はシリコン等の薄膜形成用基板17(成膜基板)の基板加熱機構(加熱ステージ)である。28はゲート29(ゲートバルブ)を介して反応室15と接続されたロードアンロード室であり、27は反応室15とロードアンロード室28との間で基板17を移動させるハンドラ(基板ハンドラ)である。

【0008】図13は、シリコン基板17の表面に形成されたDRAMのメモリセル断面を拡大して示した模式図である。図13に示すように、このDRAMにおいては、トランジスタ18のドレイン端が、シリコン酸化膜等の絶縁膜からなる層間絶縁膜20に開孔するコンタクトホールに導電性のドーパントポリシリコン等が堆積されてなるプラグ19に接続されている。さらに、このプラグ19は、例えば窒化チタン[ $Ti_3N_4$ ]膜などの緻密で導電性を有する薄膜からなるバリアメタル26を介して、平坦な層間絶縁膜20の上に形成された、Ptあるいは酸化ルテニウム膜[ $RuO_2$ ]からなるストレージノード21に接続されている。ここで、22はCVD法で形成されたBST膜であり、このBST膜の上に順次、夫々後工程でつくられるセルプレート23と、上部層間絶縁膜24と、アルミ配線25とが形成されている。

【0009】このようなCVD原料及び薄膜堆積装置を使用したCVD法による薄膜の堆積手順(CVDプロセス)は以下のとおりである。すなわち、まず気化器4と原料ガス輸送管10と反応室15とが、各々のヒーター8、11、14、16により所定温度になるまで加熱され、この後基板17がロードアンロード室28からハンドラ27によりゲート29を通して基板加熱機構16の上に移送される。そして、基板17が加熱されて所定温度になると、キャリアガスポンプ(図示せず)が開放され、希釈用のキャリアガスがキャリアガス供給管1から、キャリアガス量調整器2と接続管3の絞り部9とを介して気化器4内に導入される。

【0010】次に、それぞれ $Ba(DPM)_2$ 、 $Sr(DPM)_2$ および $TiO(DPM)_2$ がTHFに溶解させられた各

溶液が、BST膜22の成膜を行うための液体のCVD原料として、各液体原料供給器6、6'、6''からそれぞれ一定流量で気化器側に供給され、これらの各CVD原料がノズル7の先端部で周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、さらに気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。その際、気化しつつある液体表面をキャリアガスが高速で流れるので、CVD原料の気化及び混合が促進される(掃気効果)。そして、原料ガス輸送管10内で気化したCVD原料ガスとキャリアガスとの混合が更に促進され、原料ガス供給孔12から反応室15に導入された混合ガスによりCVD反応で基板17の表面にBST膜が形成(堆積)される。

【0011】このとき、基板17の表面を微細に見ると、ストレージノード21の上面及び側面並びに層間絶縁膜20の表面にBST膜が堆積される。そして、所定の時間が経過した後、CVD原料の供給が停止され、基板17が再びハンドラ27によりロードアンロード室28へ移送され、今回の成膜が完了する。

【0012】なお、原料としてストロンチウムジビバロイルメタナート[ $Sr(DPM)_2$ ]のTHF溶液と、 $TiO(DPM)_2$ のTHF溶液又はTTIPとを使用し、酸化剤として $O_2$ を使用してチタン酸ストロンチウム[ $SrTiO_3$ ]膜を成膜する場合も、図12に示すような堆積装置を用いて薄膜が形成される。ここで、常温で液体であり蒸気圧が高いTTIPはバブリングで供給されることもある。この場合、気化器4が加熱ヒーター8により250℃程度の所定温度になるまで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定流量の希釈用の不活性キャリアガスがノズル7周辺から気化器4内に噴出させられる。そして、液体原料供給器6から液体のCVD原料である $Sr(DPM)_2$ 及び $TiO(DPM)_2$ のTHF溶液が一定流量で気化器側に供給され、これらのCVD原料がノズル7の先端のエッジ部で周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、さらに気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化したCVD原料ガスは原料ガス輸送管10を通して反応室15側に輸送され、酸化ガス(例えば、 $O_2$ 、 $N_2O$ )と混合される。混合ガスは、一定圧力に保たれた反応室15に導入され、基板加熱機構16により加熱された基板17の表面に、CVD反応により $SrTiO_3$ 膜が形成される。 $TiO(DPM)_2$ の代わりにTTIPを用いて $SrTiO_3$ 膜が成膜される場合は、バブリングによりガス化したTTIPが反応ガス供給管13を通して供給される。なお、薄膜形成に寄与しなかった混合ガスは、排気ラインより真空ポンプを介して外部に排出される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来のCVD法による薄膜の堆積手法においては、次のような問題があった。

(1)このようなCVD法による薄膜堆積システムを用い

て成膜を行う場合、成膜初期におけるBa、Sr、Ti比はCVD原料の気化特性で決まるので、BST膜の電気特性を支配する結晶性を改善するために重要なBa、Sr、Tiの組成を成膜初期に精密に制御することができない。

【0014】(2)このようなCVD法による薄膜堆積システムを用いて成膜を行う場合、成膜初期のBST結晶の質が全体のBST膜の電気特性を支配するが、結晶性を改善するために有効な熱処理を行うと、昇降温に時間がかかるためスループットが低下してしまう。

【0015】(3)CVDには原料の分解に特有の下地選択性があり、微視的に見た場合、層間絶縁膜20の表面で異常なモフォロジが発生したり、基板17上の層間絶縁膜20の表面に近いストレージノード21側面のBST膜中のBa、Sr、Ti組成がずれたりするため、電気特性の劣る薄膜が形成されてしまう。

【0016】(4)キャパシタ絶縁膜としての役割を果たすためストレージノード21では高い誘電率と低いリーク電流密度とが要求されるのに対し、層間絶縁膜20の表面上では隣接するストレージノード間での独立性を高めるために低い誘電率が要求されるが、ある程度厚くBST膜22を積むと層間絶縁膜20の表面上のBST膜22も結晶化してしまい、誘電率が増大してしまう。

【0017】(5)SrTiO<sub>3</sub>膜の所望の電気特性を得るためにSr/Tiの原子数比にして±0.3%以内の極めて厳密な組成制御が必要である。しかしながら、液体のCVD原料の単位時間あたり供給量が非常に少量であるため液体原料供給器2でこのような微小流量を精密制御することが困難であり、また液体原料供給器2の応答性が遅いため成膜の開始時にバルブを開けると流量がオーバーシュートしその分気化ガス量が増大してしまうので、一定の組成の膜を精度良く形成するのが困難である。

【0018】(6)気化器4内は、Sr(DPM)<sub>2</sub>の気化効率を上げるために高温(約250℃)かつ低圧(約3.0 Torr)に保たれているが、ノズル7及びその配管は、気化器4と連通しているためその内部が低圧となる。また、その圧力は、気化器内圧力の変動と連動するため、独立に制御することができない。このような状況では蒸気圧の高い溶媒(例えば、THF)は非常に気化しやすく、他方蒸気圧の低いSr(DPM)<sub>2</sub>が取り残されるため、配管内の原料濃度が上昇してその粘度が高くなり、このためCVD原料の流量が減少し、さらには詰まりが生じることがある。

【0019】(7)複数の液体原料供給器6からそれぞれCVD原料を気化器4に供給する場合、CVD原料が均一に供給されず、このため均一な膜質が得られない。

【0020】(8)SrTiO<sub>3</sub>を成膜する場合には、Sr原料よりもTi原料の選択が膜質を左右することがわかっている。すなわち、基板17に対する付着確率が高いT

TIPを用いた場合、下地によらず平坦かつ均一な組織のSrTiO<sub>3</sub>膜が得られる。ただし、高さがサブμm~1μm程度の立体構造を有する超LSIの製造用基板に成膜する場合は、成膜温度が結晶化に必要な500℃以上になると、最初にCVD原料が到達する段差部上面で成膜反応が進行してCVD原料が消費されてしまい、段差部側面の膜厚が薄くなる。すなわち、段差被覆性が悪くなるという欠点がある。逆に基板17に対する付着確率が低いTiO(DPM)<sub>2</sub>を用いた場合は、段差被覆性が良好であるものの、下地材料によっては析出性が低くなり、とくに酸化シリコン上への析出性が悪くなるという欠点がある。この欠点は、成膜温度が低い場合に顕著であり、550℃以下ではCVD反応による初期核の発生密度が低く、薄膜が基板面内で均一に成長せず、様々な粒径のあるいは粒界が定かでない、組織構造が不均一な薄膜が形成されるという成膜温度の制約がある。

【0021】本発明は、上記の各問題点を解決するためになされたものであって、DRAMのキャパシタ絶縁膜として適切な組成及び結晶性を備えたBST膜を形成することができる手段を得ること等を目的とする。また、本発明は、上記従来のCVD法による薄膜堆積装置を使用して成膜を行う場合、とくに有機金属化合物を用いる場合における欠点を解消するためになされたものであって、液体のCVD原料の供給配管内でのCVD原料溶液からの固体の析出による配管閉塞を防止することができ、気化器に供給されるCVD原料溶液の供給制御性を高めることができ、成膜速度、膜中元素組成の再現性及び制御性の向上を図ることができるとともに、段差被覆性が良く膜質が均一なCVD膜を形成することができる手段を得ること等を目的とする。

#### 【0022】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達するため、本発明の第1の態様は、液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を液体のままで気化部へ供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を高温にして気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて薄膜を形成するようになっていることを特徴とする。

【0023】本発明の第2の態様は、液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を液体のままで気化部へ供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を高温にして気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、上記液体原料容器



が、テトラヒドロフラン[THF]にチタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]、バリウムジピバロイルメタナート[Ba(DPM)<sub>2</sub>]、ストロンチウムジピバロイルメタナート[Sr(DPM)<sub>2</sub>]又はチタンテトライソプロポキシド[TTIP]が0.01~1.0モル/リットルの濃度で溶解している溶液を含む液体のCVD原料を100~5000cc保持することができるようになっていて、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させてチタン酸バリウムストロンチウム[BST]膜を形成するようになっていることを特徴とする。

【0024】本発明の第3の態様は、液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を液体のままで気化部へ供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を高温にして気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、上記基板との係合面が凸状に膨出してその最大膨出長が10~100μmとなるような形状とされ、薄膜形成時に上記基板を反った状態で保持する基板受け皿が設けられていることを特徴とする。

【0025】本発明の第4の態様は、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、上記液体原料供給器として定量ディスペンサが用いられ、かつ薄膜形成終了後に上記定量ディスペンサを溶媒で置換・洗浄する洗浄手段が設けられていることを特徴とする。

【0026】本発明の第5の態様は、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、液体のCVD原料を気化器内に供給するための配管に、圧力モニタと圧力調整機構とが設けられていることを特徴とする。

【0027】本発明の第6の態様は、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する複数の液体原料容器と、各液体原料容器毎に個別に設けられ該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する複数の液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気

化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、気化器へのCVD原料供給経路に、各液体原料供給器から気化器に供給される複数の液体のCVD原料を均一に混合する攪拌混合機構が設けられていることを特徴とする。

【0028】本発明の第7の態様は、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を保持する液体原料容器と、該液体原料容器内のCVD原料を定量供給する液体原料供給器と、該液体原料供給器から供給された液体のCVD原料を加熱して気化させる気化器と、気化したCVD原料を用いて基板上に薄膜を形成する反応室とを有するCVD法による薄膜の堆積装置において、予め溶媒が混入された不活性ガスを定常流で気化器に定常供給する定常供給手段と、上記液体原料供給器から気化器側に供給される液体のCVD原料を上記定常流れに合流させる合流手段とが設けられていることを特徴とする。

【0029】本発明の第8の態様は、液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて上記基板上に薄膜を形成することを特徴とする。

【0030】本発明の第9の態様は、液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、CVD原料として、テトラヒドロフラン[THF]にチタニルジピバロイルメタナート[TiO(DPM)<sub>2</sub>]、バリウムジピバロイルメタナート[Ba(DPM)<sub>2</sub>]、ストロンチウムジピバロイルメタナート[Sr(DPM)<sub>2</sub>]又はチタンテトライソプロポキシド[TTIP]が0.01~1.0モル/リットルの濃度で溶解している溶液を含む液体のCVD原料を用い、上記液体原料容器を、上記液体のCVD原料を100~5000cc格納することができるように形成し、一列に並べられ独立に原料噴出速度を調節することができる複数のガスヘッド及び昇温用のランプ加熱機構の下で、上記基板を薄膜形成処理を施しつつ移動させて上記基板上にチタン酸バリウムストロンチウム[BST]膜を形成することを特徴とする。

【0031】本発明の第10の態様は、液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のC



VD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、上記基板として、トランジスタを覆う層間絶縁膜の表面に $\text{SrTiO}_3$ 膜が堆積され、その上にストレージノードが形成されている基板を用いることを特徴とする。

【0032】本発明の第11の態様は、液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、上記基板として、トランジスタを覆う層間絶縁膜の表面に20～100オングストロームの厚さのシリコン膜が形成され、その上にストレージノードが形成されている基板を用いることを特徴とする。

【0033】本発明の第12の態様は、液体原料容器に保持された液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に供給し、該気化器内で液体のCVD原料を高温にして気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、上記薄膜の形成に先立ち、上記基板表面にエタノールを吹き付けることを特徴とする。

【0034】本発明の第13の態様は、液体原料容器に保持された、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に定量供給し、該気化器内で液体のCVD原料を加熱して気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に少なくともチタンを含む金属酸化物薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、上記有機金属錯体として、チタンの有機金属錯体であるチタンテトライソプロポキシド $[\text{TTIP}]$ とチタニルジビバロイルメタナート $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ とを併用することを特徴とする。

【0035】本発明の第14の態様は、液体原料容器に保持された、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に定量供給し、該気化器内で液体のCVD原料を加熱して気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に少なくともチタンを含む金属酸化物薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、薄膜形成初期にはチタンテトライソプロポキシド $[\text{TTIP}]$ 溶液を供給して薄膜を形成し、次にアニール処理を施し、この後チタニルジビバロイルメタナート $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ 溶液を用いて薄膜を形成することを特徴とする。

【0036】本発明の第15の態様は、チタンの有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む、CVD法により基板上にチタンを含む金属酸化物誘電体薄膜を形成す

るために用いられるCVD原料であって、上記チタンの有機金属錯体に、チタンテトライソプロポキシド $[\text{TTIP}]$ 、チタンジイソプロポキシジビバロイルメタナート $[\text{Ti}(\text{O}-i-\text{Pr})_2(\text{DPM})_2]$ 、チタニルジビバロイルメタナート $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ 、チタン(III)ジビバロイルメタナート $[\text{Ti}(\text{DPM})_3]$ 又はこれらの誘電体のうちの少なくとも2つが含まれることを特徴とする。

【0037】本発明の第16の態様は、それぞれチタンの有機金属錯体が溶媒に溶解している複数の溶液を含む、CVD法により基板上にチタンを含む金属酸化物誘電体薄膜を形成するために用いられるCVD原料であって、上記のすべてのチタン有機金属錯体溶液が、所定の金属酸化物組成が得られるような混合比で予め混合されて均一な溶液となっていることを特徴とする。

【0038】本発明の第17の態様は、上記第16の態様にかかるCVD原料において、上記チタンの有機金属錯体に、チタンジイソプロポキシジビバロイルメタナート $[\text{Ti}(\text{O}-i-\text{Pr})_2(\text{DPM})_2]$ 、チタニルジビバロイルメタナート $[\text{Ti}(\text{DPM})_2]$ 、チタン(III)ジビバロイルメタナート $[\text{Ti}(\text{DPM})_3]$ 又はこれらの誘電体のうちの少なくとも1つが含まれることを特徴とする。

【0039】本発明の第18の態様は、複数の有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む、CVD法により基板上に薄膜を形成するために用いられるCVD原料を保持する液体原料容器であって、容器内空間部に、上記CVD原料を攪拌する攪拌機構が設けられていることを特徴とする。

【0040】本発明の第19の態様は、液体原料容器に保持された、有機金属錯体が溶媒に溶解している溶液を含む液体のCVD原料を、液体原料供給器を用いて液体のままで気化器に定量供給し、該気化器内で液体のCVD原料を加熱して気化させ、気化したCVD原料を用いて反応室内で基板上に少なくともチタンを含む金属酸化物薄膜を形成するようにしたCVD法による薄膜の堆積方法において、薄膜形成初期にはスパッタによりBST薄膜を形成し、次にアニール処理を施し、この後チタニルジビバロイルメタナート $[\text{TiO}(\text{DPM})_2]$ 溶液を用いて薄膜を形成することを特徴とする。

【0041】

【作用】本発明の第1の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な熱雰囲気中で成膜が行われる。

【0042】本発明の第2の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な原料、組成、熱雰囲気中で成膜が行われる。

【0043】本発明の第3の態様によれば、下地Ptの格子定数が薄膜例えばBST膜の格子定数に近づく。

【0044】本発明の第4の態様によれば、定量ディスペンサ方式の液体原料供給器によって、1回の成膜に必要な量のCVD原料溶液が一定速度で気化器に送り込ま

れる。また、1回の成膜毎に、液体原料供給器及びその配管系並びにノズル内部に残っているCVD原料溶液が溶媒で置換されて排出される。

【0045】本発明の第5の態様によれば、圧力調整機構によって配管内の圧力が低下し、溶媒のみが気化し、固体の原料が析出するのが防止される。

【0046】本発明の第6の態様によれば、攪拌混合機構(スワラ)によって複数のCVD原料溶液がその内部で均一に混合される。

【0047】本発明の第7の態様によれば、予め溶媒が混入された不活性ガスが気化器に定常供給され、この定常流れに液体原料供給器から供給されるCVD原料溶液が合流してゆく。

【0048】本発明の第8の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な熱雰囲気で成膜が行われる。

【0049】本発明の第9の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な原料、組成、熱雰囲気で成膜が行われる。

【0050】本発明の第10の態様によれば、層間絶縁膜の上の $\text{SrTiO}_3$ (ST)膜によって薄膜例えばBST膜の結晶化が促進される。

【0051】本発明の第11の態様によれば、隣接したストレージノード間の層間絶縁膜の上のシリコン膜によって薄膜例えばBST膜がアモルファス化される。

【0052】本発明の第12の態様によれば、エタノールの吸着により層間絶縁膜の表面への薄膜例えばBST膜のプリカーサの吸着が促進される。

【0053】本発明の第13の態様によれば、析出性に優れたTTIPと段差被覆性に優れた $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ の2つの成分に基づく酸化膜が同時に堆積されてゆく。

【0054】本発明の第14の態様によれば、成膜初期にはTTIP溶液による膜質が緻密で均一な膜厚を有する下地膜が形成される。次にアニール処理により結晶化が進行する。その上に $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 溶液による酸化膜が連続的に成長していく。

【0055】本発明の第15の態様によれば、CVD原料に基板に対する析出性及び段差被覆性が異なる複数のチタン金属錯体が含まれるので、このCVD原料を用いると成膜時にこれらのチタン金属錯体が同時に供給される。

【0056】本発明の第16の態様によれば、CVD原料中の成膜種である全ての金属錯体が単一の溶液となっているので、このCVD原料を用いると上記溶液が1つの原料供給系を通して気化器に輸送され、常に混合時点の組成比を保ったままでCVD原料が供給される。

【0057】本発明の第17の態様によれば、CVD原料に、相互に配位子の置換反応が起こらない有機金属錯体が含まれるので、このCVD原料を用いると各金属錯体が単体として長期に渡って安定に保存される。

【0058】本発明の第18の態様によれば、液体原料容器にCVD原料溶液を攪拌する機能が備えられているので、比重が異なる有機金属錯体が常に均一に混合された状態となる。

【0059】本発明の第19の態様によれば、成膜初期にはスパッタによりBST薄膜が形成される。次にアニール処理により結晶化が進行する。その上に $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 溶液による酸化膜が連続的に成長していく。

【0060】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明する。  
＜第1実施例＞図1は、本発明の第1実施例にかかる、CVD法によるBST成膜プロセス用の薄膜の堆積装置(以下、これをCVD装置という)の概略構造を示す模式図である。なお、図1において、図12に示す従来のCVD装置と共通の部材には図12の場合と同一の番号を付している。図1に示すように、この本発明にかかるCVD装置には、b~iの8個の反応室が設けられている。なお、aは基板17の搬入位置であり、jは基板17の搬出位置である。図1において、1と13とは、それぞれアルゴンなどのキャリアガスを供給するキャリアガス供給管と、酸素や $\text{N}_2\text{O}$ 等の酸化剤を供給する反応ガス供給管とである。2(複数)はマスフローコントローラ等のキャリアガス量調整器である。なお、図1中では紙面の都合上、一部のキャリアガス量調整器への付番は省略されている。5、5、5、5はそれぞれ $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ と $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ と $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ とTTIPとをTHFに溶解させた溶液(CVD原料)を100~5000cc保持(蓄積)することができる液体原料容器であり、6(複数)は計量ポンプや液体マスフローコントローラ等の液体原料供給器(液体原料定量供給器)であり、4(複数)は気化器であり、35(複数)はCVD原料蒸気と酸化剤とを混合して基板17に吹き付けるガスヘッドである。なお、図1中では紙面の都合上、一部の気化器及びガスヘッドへの付番は省略されている。

【0061】30は矢印P方向に回転して基板17を搬送するベルトコンベアタイプの移動型サセプタである。31は基板17よりやや厚手のスペーサであり、このスペーサ31は下面に不活性ガスの吹き出し孔を有する反応室の仕切り36と対向して、ガスの拡散する隙間を1mm以下に小さくする。33(複数)は基板17の加熱用ランプであり、34はエタノール蒸気発生装置である。なお、図1中では紙面の都合上、一部のスペーサ、仕切り及び加熱用ランプへの付番が省略されている。32は反応室と同じ真空度の真空室であり、27はハンドラ(基板ハンドラ)であり、29はゲート(ゲートシャッタ)であり、28はロードアンロード室である。

【0062】図2は、移動型サセプタ30に設けられる、シリコン基板17を保持するための石英製の基板受け皿40の断面図である。この基板受け皿40の表面(基板17との係合面)は凸状に膨出した形状とされ、そ

の最大膨出長が10~100 $\mu\text{m}$ とされている。そして、押え部材41により、基板17が基板受け皿40の表面に押しつけられ反って(歪んで)固定されることになる。

【0063】図4は、シリコン基板17の表面のDRA Mのストレージノードまわりの断面を示す模式図である。図4において、19は導電性のドーパントポリシリコンなどでできたプラグであり、26は例えば窒化チタン $[\text{Ti}_3\text{N}_4]$ 膜などの緻密で導電性を有する薄膜でできたバリアメタルであり、21はPtや酸化ルテニウム膜 $[\text{RuO}_2]$ でできたストレージノードであり、37は層間絶縁膜20の表面に形成された改質層であり、22a~22eはこのCVD装置の反応室b~iで形成されたBST膜である。

【0064】以下、上記のようなCVD原料及びCVD装置を使用した、CVD法による薄膜の堆積プロセスについて説明する。ベルトコンベアタイプの移動型サセプタ30は反時計回り方向(矢印P方向)に回転している。そして、気化器4と原料ガス輸送管10と反応室b~iとが各々の加熱ヒーター8、11、14、16により所定温度になるまで加熱された後、基板17が、ロードアンロード室28からハンドラ27によりゲート29を通してベルトコンベアタイプの移動型サセプタ30の右端上部(a位置)に移送され、加熱用ランプ33により所定の温度(400~600 $^{\circ}\text{C}$ )になるまで加熱されながら反応室bに運ばれる。

【0065】反応室bでは、エタノール蒸気発生装置34からエタノール蒸気がキャリアガスとともに基板表面に吹き付けられ、該エタノール蒸気が基板上の層間絶縁膜20の表面に吸着され、変質層が形成される。層間絶縁膜20の表面は元来親水性であり疎水性の原料蒸気を安定に吸着しないが、該表面にエタノールを吸着することにより疎水性になり原料蒸気の吸着が容易となる。

【0066】反応室cでは $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ とTTIPとが供給され、50~100オングストロームの初期チタン酸ストロンチウム[ST]膜22aが形成される。TTIPを原料とするST膜はBST膜よりも容易に異種基板上で結晶化するため、比較的薄い膜厚で結晶性の優れたペロブスカイト初期膜が得られる。

【0067】反応室dでは成膜は行われず、基板17は赤外線加熱ランプ33dにより高温(700~800 $^{\circ}\text{C}$ )に加熱される。700~800 $^{\circ}\text{C}$ の範囲でBST系のペロブスカイト結晶の構造変化が起こるので、初期ST膜22aの結晶化が促進される。

【0068】反応室eでは、基板温度が成膜温度(400~600 $^{\circ}\text{C}$ )まで下げられ、それぞれ $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ と $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ と $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ とがTHFに溶解している溶液が気化器4で気化させられて供給され、Srに比べBaの多いBST膜22bが50~100オングストロームの厚さで形成される。この層22bは後工程での熱処理

時に下地ST層にBaの供給を行い、下地層の電気特性の改善を行う。

【0069】反応室f~hでは、基板温度が成膜温度(400~600 $^{\circ}\text{C}$ )とされ、同じくそれぞれ $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ と $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ と $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ とがTHFに溶解している溶液が気化器4で気化させられて供給され、SrとBaの比が1:1の割合のBST膜22c~22eがそれぞれの反応室f~hで50~100オングストロームの厚さで形成され、合計で150~300オングストロームの薄膜が形成される。Ti系原料として $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ を用いることにより、ストレージノード21の側面部へのコンフォーマルな成膜が期待される。

【0070】最後の反応室iでは成膜は行われず、基板17はより高温(700~800 $^{\circ}\text{C}$ )になるまで加熱され、これにより堆積したBST膜の結晶化が促進される。

【0071】このとき、図2に示すように、基板17は基板受け皿40の反りに従って曲げられており、これにより下地白金の格子定数(111面で2.26Å)が拡張されてBSTのバルク値(111面で2.32Å、110面で2.86Å)に近づくので、BSTの結晶化が容易になる。

【0072】図3に、BST膜が堆積された6インチの基板(6インチウエハ)の反り(歪み)を示す。下地が、シリコンの表面側にだけ $\text{SiO}_2$ 膜が5000オングストロームの厚さで堆積されさらにこの上にPt膜が700オングストロームの厚さで堆積されている状態にある場合は、中央部が20 $\mu\text{m}$ の高さまで反って(歪んで)いるが、これにBST膜を堆積すると反り幅は10 $\mu\text{m}$ まで減少する。これは、BST膜に引っ張り応力が作用していることを示している。応力の働く原因として、シリコン基板との熱膨張係数の違いと、下地白金とBST膜の格子定数の違いとが考えられる。

【0073】このとき、基板17の表面を微細に見ると、ストレージノード21の上面及び側面並びに層間絶縁膜20の表面に、結晶化されたBST膜が堆積される。ベルトコンベアタイプの移動型サセプタ30の左端上部(j位置)に到達した基板17は再び、ハンドラ27によりロードアンロード室28へ移送され、成膜が完了する。

【0074】このとき、各反応室b~i内には、図1の前後方向に設けられた排気通路(図示せず)への排気流が形成され、その圧力が均一に維持される。さらに、スペーサ31と反応室の仕切り36との隙間が小さく設定されており、かつ仕切り36の下面からは $\text{N}_2$ が吹き出されてその両側の反応室へ向かう $\text{N}_2$ の流れが形成されるので、反応室相互間での原料蒸気の移動は抑制される。

【0075】第1実施例によれば、成膜初期、中期、終期終盤の各ステップにおいて最適な原料、組成及び熱雰囲気中で成膜を行うことができ、優れた電気特性のBST

膜の形成を十分なスループットで実現することができる。

【0076】反応室b,cは初期膜を成長させるものであるが、ここで、CVDではなく、BST膜のスパッタ法により形成した反応室dでアニールを行なっても優れた初期膜を形成することができる。

【0077】<第2実施例>以下、本発明の第2実施例を説明する。図5は、シリコン基板17の表面のDRAMのストレージノードまわりの断面の模式図である。図5において、19は導電性のドーフトポリシリコンなどでできたプラグ19であり、26は例えば窒化チタン $[Ti_3N_4]$ 膜などの緻密で導電性を有す薄膜でできたバリアメタルであり、21はPtや酸化ルテニウム膜 $[RuO_2]$ でできたストレージノードであり、38は層間絶縁膜20の表面に予め堆積しておいたチタン酸ストロンチウム $[ST]$ 膜であり、22は本発明にかかるCVD装置で形成されたBST膜である。

【0078】この第2実施例にかかるDRAMにおいては、CVD BST膜の結晶性は下地に大きく影響されるが、層間絶縁膜20の表面のST膜38は成膜後アニール等の熱処理により結晶化されており、したがって、その上に形成されるBST膜の結晶性が改善される。同時にストレージノード側面下端のBST膜結晶性も改善される。

【0079】第2実施例によれば、CVD層間絶縁膜20の表面にST膜38が堆積されるとともに、コンタクトホール開孔とプラグ19とが形成され、その上にストレージノードが形成された基板が用いられるので、ストレージノード側面下端のBST膜の結晶性が改善され、より高い電気容量が確保され、リーク電流が低減され、信頼性の向上が期待される。

【0080】<第3実施例>以下、本発明の第3実施例を説明する。図6は、シリコン基板17の表面のDRAMのストレージノードまわりの断面の模式図である。図6において、19は層間絶縁膜20に形成されたコンタクトホールを導電性のドーフトポリシリコンなどを堆積させてできたプラグであり、26は例えば窒化チタン $[Ti_3N_4]$ 膜などの緻密で導電性を有す薄膜で出来たバリアメタルであり、21はPtや酸化ルテニウム膜 $[RuO_2]$ でできたストレージノードであり、39は層間絶縁膜20の表面に残存するプラグ19を形成したシリコン膜であり、22は本発明にかかるCVD装置により形成されたBST膜である。

【0081】この第3実施例においては、層間絶縁膜20に形成されたコンタクトホールにドーフトポリシリコン膜などが堆積させられ、次いでエッチバックにより層間絶縁膜20の表面のポリシリコン膜を除去する際にドーフトポリシリコン膜が残されている。そして、残存ポリシリコン膜39の上に、バリアメタル26と、Ptや $RuO_2$ 等の電極材料が堆積されてなるストレージノード

21とが形成されている。このとき、ストレージノード加工時のオーバーエッチにより、残存するポリシリコン膜39は50オングストローム以下になる。ポリシリコン膜39は、アイランド状に点在するのが望ましい。この基板17上にBSTのペロブスカイト結晶を比較的高いウエハ温度条件(500~650℃)で成長させると、ストレージノード表面のBST膜22の誘電率が容易に向上する一方、層間絶縁膜20の表面にはシリコン膜がありBST膜の成膜時にシリコンがBST膜中に拡散してペロブスカイト結晶化を阻害することになり、層間絶縁膜20上のBST膜のみがアモルファス化される。同時にポリシリコン膜539が酸化されて $SiO_2$ となるので、隣接するストレージノード間でのショート心配はない。第3実施例によれば、ストレージノード上層間絶縁膜20上のBST膜22のみがアモルファス化されるため、誘電率が低下し、ストレージノード間の独立性が改善される。

【0082】<第4実施例>以下、本発明の第4実施例を説明する。以下の実施例では、有機金属錯体原料として $Sr(DPM)_2$ とTTIP又は $TiO(DPM)_2$ を使用し、これらを溶解する溶媒としてTHFを使用し、酸化剤として $O_2$ を使用して $SrTiO_3$ を成膜する例を示す。なお、以下の実施例では、図12に示す従来のCVD装置と共通の部材には図12の場合と同一の番号を付し、従来技術での記載と重複する点については適宜その説明を省略する。

【0083】図7は、本発明の第4実施例にかかる溶液原料を用いるCVD装置の概略を示す模式図である。図7において、46は定量ディスペンサであり、47は溶媒供給管49でもって定量ディスペンサ46と接続された溶媒容器でありその中にはTHFが保持されている。48は液体原料容器でありこの第4実施例ではその中には $Sr(DPM)_2$ をTHFに溶解させた溶液が入れられている。その他については、図12に示す従来のCVD装置と同様である。

【0084】次に動作について説明する。通常の成膜においては予め気化器4をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱しておき、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。定量ディスペンサ46には一度の成膜に必要なCVD原料溶液が充填される。そして、定量ディスペンサ46よりCVD原料溶液 $[Sr(DPM)_2 + THF]$ を一定速度で押し出す。なお、定量ディスペンサ46は押し出し速度が安定かつ高精度に制御できることが必要である。CVD原料溶液はノズル7の先端のエッジ部に到達すると周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。後は従来技術と同様に、TTIP原料ガスと酸化ガス(例えば、 $O_2$ 、 $N_2O$ )とを混合し、基板加熱機構16によ

り加熱された成膜基板17表面にCVD反応によりチタン酸ストロンチウム薄膜を形成する。

【0085】成膜が終了すれば定量ディスペンサ46に溶媒容器47より溶媒が充填され、これを排出することにより定量ディスペンサ46内と原料供給配管内と微粒化用ノズル7内とに残留しているCVD原料溶液を洗い流し、これらの原料供給系内にCVD原料が残留・析出して詰まりが生じるのを防止する。

【0086】第4実施例にかかるCVD装置では、液体供給手段として必要量のみを一定速度で供給することができる定量ディスペンサ46を使用しているため、CVD原料溶液供給量を一定にすることができる。このため、膜厚、膜組成のばらつきが小さくなり、使用量の無駄がない原料供給が可能となる。また、1回の成膜終了後は定量ディスペンサ46内を溶媒で置換し、該溶媒を溶液原料供給系を通じて排出するシーケンスを採用しているため、原料供給系に詰まりが発生せず、メンテナンスなしでのCVD成膜の長期稼動が可能となる。

【0087】<第5実施例>以下、本発明の第5実施例を図8を用いて説明する。図8において、50は圧力モニタであり、51は圧力モニタ50と連動する圧力調整機構であり、49は溶媒供給管である。圧力調整機構51は例えば不活性ガスあるいは溶媒の導入流量を変えることにより圧力を調節するものである。その他は図12に示す従来のCVD装置と同様である。

【0088】次に動作について説明する。気化器4がヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。ここで、液体原料供給器6(液体流量コントローラ)より一定量の液体のCVD原料を供給すると、このCVD原料はノズル7の先端から噴出させられた後、直ちに周囲の高速希釈ガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に渡って衝突して瞬時に気化する。その際、圧力調整機構51は圧力モニタ50の出力値に応じて、配管内が一定圧力(陽圧)となるよう溶媒供給量と調節することにより圧力を自動的に制御する。これにより溶媒が先行気化するのを防ぐことができ、長期にわたって配管・ノズルの詰まりがなく安定した原料気化が可能となる。

【0089】第5実施例にかかるCVD装置では、CVD原料溶液を気化器4内に供給する配管に圧力モニタ50と圧力調整機構51とを設置しているため、配管内の圧力が低下せずCVD原料溶液中の溶媒が先行気化しない。このため、配管内に詰まりが発生せず、長期にわたり安定な稼動が可能となる。

【0090】<第6実施例>以下、本発明の第6実施例にかかるCVD装置を図9を用いて説明する。図9において、53は液体原料容器5とは別のCVD原料溶液が入った第2の溶液原料容器であり、54は第2の液体原

料供給器(液体流量コントローラ)であり、55は攪拌混合機構(スワラ)である。その他の部分は、図12に示す従来のCVD装置と同様である。

【0091】次に動作について説明する。気化器4がヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。液体原料供給器6及び第2の液体原料供給器54よりそれぞれ一定量の液体のCVD原料がスワラ55に供給され、これらのCVD原料が均一に混合された後、ノズル7の先端から噴出させられ、この後直ちに周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化ガスは2つの原料が均一に混じった混合ガスとして反応室15に導かれる。

【0092】第6実施例にかかるCVD装置では、気化器4の前端に複数の原料を均一に混合するためのスワラ55を設けているため、複数のCVD原料溶液がその内部で均一に混合された後気化されて反応室15に供給され、組成・膜質が均一なCVD膜を得ることができる。

【0093】<第7実施例>次に、本発明の第7実施例にかかるCVD装置を図10を用いて説明する。図10において、56はベースガス導入管であり、57はベースガス量調整器であり、58は溶媒容器であり、59は溶媒流量コントローラである。その他の部分は、図12に示す従来のCVD装置と同様である。

【0094】次に動作について説明する。ベースガス導入管56より導入した不活性ガスをベースガス量調整器57により流量制御してノズル7に供給する。これにまず溶媒流量コントローラ59により流量制御した溶媒を混合し、定常的なベースフロー(定常流れ)を形成する。このベースフローに液体原料供給器6よりそれぞれ流量制御された液体のCVD原料を合流させてノズル7の先端から噴出させると、これが直ちに大まかに微粒化し、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。このようなフロー構成とすることでCVD原料溶液が気化器4までの配管内で滞留することがなくなり、配管詰まりを防ぐことができる。また、供給される不活性ガス中には予め溶媒が混入されているため、CVD原料溶液と不活性ガスとの混合部でCVD原料溶液中の溶媒が先行気化することがなくなり、溶質が析出することがなくなる。

【0095】第7実施例にかかるCVD装置では、予め溶媒を混入した不活性ガスを気化器4に定常供給し、この定常流れに液体原料供給器6からのCVD原料溶液を合流させる構成としているため、原料が局部的に滞留せず、溶液原料供給系に詰まりが発生しない。このため、長期にわたって安定な原料気化が可能となる。

【0096】<第8実施例>次に、本発明の第8実施例

にかかるCVDプロセスを図9を用いて説明する。図9において、5は $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を保持する液体原料容器であり、53は $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を保持する第2の液体原料容器である。そして、6は $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液の流量をコントロールする液体原料供給器であり、54は $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液の流量をコントロールする液体原料供給器である。13は酸化剤及びバブリングにより発生したTTIPガスを供給する反応ガス供給管である。また、17は表面にサブ $\mu\text{m}$ ～1 $\mu\text{m}$ 程度の段差形状を有する超LSI作製用基板である。

【0097】次に、プロセスフローについて説明する。気化器4がヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。ここで2つの液体原料供給器6、54からそれぞれ $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液と $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液とを一定量供給すると、液体のCVD原料はノズル7の先端から噴出した後、直ちに周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化ガスは原料ガス輸送管10を通して反応室15側に輸送される。他方、TTIPは窒素などの不活性ガスによりバブリングしてガス化し(図示せず)、酸化ガス(例えば、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ )とともに反応ガス供給管13を通して反応室15に導入する。一定圧力に保たれた反応室15に導入されたこれらの混合ガスは、基板加熱機構16(加熱ステージ)により加熱された成膜基板17の表面に吹き付けられ、CVD反応により基板上に $\text{SrTiO}_3$ が堆積してゆく。その際、析出性に優れたTTIPと段差被覆性に優れた $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ の2つの成分が相補的に作用し、成膜後の薄膜は段差被覆性と膜質の均一性とを兼ね備えた $\text{SrTiO}_3$ 膜となる。なお、 $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 単独では薄膜の組織が極めて不均一となった。450～500℃の低温では膜質の改善効果が顕著である。なお、この例ではTTIPをバブリング供給する場合について説明したが、 $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ と同様に溶媒に溶解して溶液として気化供給しても良い。また、ここでは $\text{SrTiO}_3$ 膜を例にとって説明したが、Tiを含む他のペロブスカイト構造を有する金属酸化物あるいはその固溶体、例えば $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 等であっても同様な効果が得られる。

【0098】第8実施例にかかるCVDプロセスでは、チタン有機錯体として析出性に優れたTTIPと段差被覆性に優れた $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ とを併用しているため、2つの成分に基づく酸化膜が同時に堆積してゆき、成膜後の薄膜は段差被覆性と膜質の均一性を兼ね備えたCVD膜となる。

【0099】<第9実施例>以下、本発明の第9実施例

にかかるCVDプロセスを図9を用いて説明する。図9において、5は $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を保持する原料容器であり、53は $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を保持する液体原料容器であり、6は $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液用の液体原料供給器であり、54は $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液用の液体原料供給器である。13は酸化剤及びバブリングにより発生したTTIPガスを供給する反応ガス供給管であり、17は表面にサブ $\mu\text{m}$ ～1 $\mu\text{m}$ 程度の段差形状を有する超LSI作製用基板である。

【0100】次にプロセスフローについて順を追って説明する。気化器4がヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。ここで、液体原料供給器6から $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を一定量供給すると、この液体のCVD原料はノズル7の先端から噴出した後、直ちに周囲の高速希釈ガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化ガスは原料ガス輸送管10を通して反応室15に輸送される。一方、TTIPは窒素などの不活性ガスによりバブリングしてガス化し、酸化ガス(例えば、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ )とともに反応ガス供給管13を通して反応室15に導入する。一定圧力に保たれた反応室15に導入されたこれらの混合ガスは、基板加熱機構16(加熱ステージ)により加熱された成膜基板17の表面に吹き付けられ、CVD反応により $\text{SrTiO}_3$ 膜が成長する。ここで基板加熱機構16を450～500℃の比較的低温に設定すると、結晶化は不十分にしか進行せず、粒径が極めて小さい多結晶膜、あるいは非晶質膜が生成する。このままTTIPを供給しながら $\text{SrTiO}_3$ 膜を成長させた場合、十分な粒成長を伴わず多結晶膜あるいは非晶質膜としかなり得ないので、膜厚が10～30nmに達した時点でいったん原料の供給を絶って成膜を止め、例えば赤外線ランプを使用して、700℃で10秒程度のアニールを行って結晶成長を進行させる。この時点で、粒径10～300nmの結晶核が基板17の段差上面及び段差側面に均一に分散した状態となっている。なお、アニール法は薄膜の結晶化を進める方法であればとくには限定されず、レーザアニール、UVアニールなどのアニール手段の他、酸素雰囲気、オゾン雰囲気などの酸化雰囲気を選択しても良い。この後、液体原料供給器6から $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を供給し、液体原料供給器54から $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ のTHF溶液を供給し、 $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ による $\text{SrTiO}_3$ 膜を成長させる。この場合、下地には $\text{SrTiO}_3$ の結晶核があるため $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ の親和性が高くなり、成膜はこの結晶核を中心として連続的に進行する。また、その際、 $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ を用いているので段差側面でも成膜が進行するのはいうまでもない。以上の成膜プロセスを経ることにより、段差被覆性に優れ、均一な膜厚・膜質を備えたSr



TiO<sub>3</sub>膜が得られる。なお、TiO(DPM)<sub>2</sub>単独では薄膜の組織が極めて不均一となった。450～500℃の低温では膜質の改善効果が顕著である。なお、この例ではTTIPをバブリング供給する場合について説明したが、TiO(DPM)<sub>2</sub>と同様に溶媒に溶解して溶液として気化供給しても良い。また、ここではSrTiO<sub>3</sub>膜を例に取り説明してきたが、Tiを含む他のペロブスカイト構造を有する金属酸化物あるいはその固溶体、例えばPbTiO<sub>3</sub>、Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>等であっても同様の効果が得られる。

【0101】第9実施例にかかるCVDプロセスによれば、予め結晶成長の初期核を形成し、その上に段差被覆性の良い材料を使って成膜するので、比較的低温で段差被覆性と膜質の均一性を兼ね備えたCVD膜が得られる。

【0102】<第10実施例>以下、本発明の第10実施例を図9を用いて説明する。図9において、5はSr(DPM)<sub>2</sub>のTHF溶液を保持する液体原料容器であり、53はTiO(DPM)<sub>2</sub>及びTTIPの混合THF溶液を保持する液体原料容器であり、6はSr(DPM)<sub>2</sub>のTHF溶液用の液体原料供給器であり、54はTiO(DPM)<sub>2</sub>及びTTIPの混合THF溶液用の液体原料供給器である。13は酸化剤を供給する反応ガス供給管であり、17は表面にサブμm～1μm程度の段差形状を有する超LSI作製用基板である。TTIP及びTiO(DPM)<sub>2</sub>の混合溶液は、それぞれの金属錯体を50:50のモル比でTHFに溶解させてその濃度がTi換算で0.5mol/lとなるように調整した。

【0103】次にプロセスフローについて説明する。気化器4がヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱された後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給してノズル7周辺より該キャリアガスを噴出させる。ここで2つの液体原料供給器6、54からSr(DPM)<sub>2</sub>のTHF溶液とTiO(DPM)<sub>2</sub>及びTTIPの混合THF溶液とをそれぞれ一定量供給すると、液体のCVD原料はノズル先端7から噴出した後、直ちに周囲の高速希釈ガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。気化ガスは原料ガス輸送管10を通して反応室15に輸送される。酸化ガス(例えば、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oなど)は反応ガス供給管13を通して反応室15に導入される。一定圧力に保たれた反応室15に導入されたこれらの混合ガスは、基板加熱機構16により加熱された成膜基板17の表面に吹き付けられ、CVD反応により基板上にSrTiO<sub>3</sub>が堆積していく。その際、析出性に優れたTTIPと段差被覆性に優れたTiO(DPM)<sub>2</sub>の2つの成分が相補的に作用し、成膜後の薄膜は段差被覆性と膜質の均一性を兼ね備えたSrTiO<sub>3</sub>膜となる。なお、TiO(DPM)<sub>2</sub>単独では膜の組織が極めて不均一となった。450～500℃の低温では膜

質の改善効果が顕著である。

【0104】このような成膜特性の違いをもたらしている原因は、主に成膜種である有機金属錯体の基板17に対する付着確率であると考えられる。すなわち、付着確率が大きい有機金属錯体は、最初に原料が到達する段差部上面で成膜反応が進行して原料が消費されてしまい、段差部側面の膜厚が薄くなる、すなわち段差被覆性が悪くなると考えられる。逆に基板17に対する付着確率が低い場合は、原料が段差側壁部にも十分な濃度で供給されるため、段差被覆性が良好である一方、粒成長のきつかけとなる初期核の発生密度が低いので、均一に層状に成長するのは困難であり、さまざまな粒径を有する不均一な薄膜となる。このような付着確率の違いは、有機金属錯体の配位子の性質によるところが大きいものと思われる。例えば、アルコキシ基の1つであるO-i-Pr基はシリコン基板に対し比較的大きな親和性に有するのに対し、β-ジケトン1つであるDPMはこのような親和性が低いものと推定される。

【0105】付着確率は、TTIP>Ti(O-i-Pr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>>TiO(DPM)<sub>2</sub>>Ti(DPM)<sub>3</sub>の順であることがわかっている。ここではチタン原料としてTTIPとTiO(DPM)<sub>2</sub>を混合したものを使用した場合について説明したが、これら4つのTi原料を組み合わせることで種々の段差被覆性、膜質を実現することが可能である。

【0106】なお、ここではSrTiO<sub>3</sub>膜を例にとり説明してきたが、Tiを含む他の金属酸化物あるいはその固溶体、例えばPbTiO<sub>3</sub>、Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>等のペロブスカイト構造を有する複酸化物、Bi<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>等の他の複酸化物であっても同様の効果が得られる。

【0107】第10実施例にかかるCVDプロセスでは、チタン有機錯体として析出性と段差被覆性とが異なる原料を併用しているため、それぞれの成分に特有な酸化膜が同時に堆積してゆき、成膜後の薄膜は段差被覆性と膜質の均一性を兼ね備えたCVD膜となる。

【0108】<第11実施例>以下、本発明の第11実施例を図12を利用して説明する。ただし、この第11実施例においては、液体原料容器、液体原料供給器及び加圧管は1つずつ設けられるだけである。図12において、5(1つ)はBa(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>及びTTIPを溶質とする混合THF溶液を保持する液体原料容器であり、6(1つ)はこれらの混合THF溶液用の液体原料供給器である。13は酸化剤を供給する反応ガス供給管であり、17は表面にサブμm～1μm程度の段差形状を有する超LSI作製用基板である。Ba(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>及びTTIPの混合THF溶液は、各金属錯体が1:1:1のモル比でTHFに溶解され、上記各成分の濃度が0.5mol/lとなるように調整されたものである。



【0109】次に、プロセスフローについて説明する。気化器4をヒーター8により250℃程度の所定温度まで加熱した後、キャリアガス量調整器2により一定量の希釈用の不活性なキャリアガスを供給して該キャリアガスをノズル7周辺より気化器4内に噴出させる。ここで、液体原料供給器6から混合THF溶液をCVD原料として一定速度で供給すると、該CVD原料がノズル7の先端から噴出した後直ちに周囲の高速のキャリアガス流によって大まかに微粒化され、気化器4の内壁の広い範囲に衝突して瞬時に気化する。その際、気化ガス中の $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ と $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ とTTIPの比率は元の原料の混合比のまま保持される。気化ガスは、原料ガス輸送管10を通して反応室15に輸送される。酸化ガス(例えば、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ )は反応ガス供給管13を通して反応室15に導入される。一定圧力に保たれた反応室15に導入されたこれらの混合ガスは、基板加熱機構16により加熱された成膜基板17の表面に吹き付けられ、CVD反応により基板上に $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ が堆積してゆく。得られた $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ の元素組成比を蛍光X線分析法により求めたところ、10回連続で成膜した場合の元素組成比 $(\text{Ba}+\text{Sr})/\text{Ti}$ の変動は、各元素を個別に供給した場合は±5%であるのに対し、混合原料を用いた場合は±2%に改善されていることがわかった。

【0110】なお、ここでは $\text{SrTiO}_3$ 膜を例にとり説明してきたが、Tiを含む他の金属酸化物あるいはその固溶体、例えば $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 等のペロブスカイト構造を有する複酸化物、 $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_7$ 等の他の複酸化物であっても同様の効果が得られる。

【0111】上記実施例では、チタン系原料としてTTIPを使用した場合について説明したが、このような混合溶液を2ヶ月間にわたり使用した場合、気化器4内に発生する気化残渣量が約20%増加し、Ba及びSrの含有率が低下するといった現象がみられた。TTIP中の $\text{O-i-Pr}$ 基が、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 及び $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 中のDPM配位子と置換反応を起こし、 $\text{Ba}(\text{O-i-Pr})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{O-i-Pr})_2$ などの低蒸気圧物質が生成されていることが確認された。このため、チタン系原料として $\text{O-i-Pr}$ 基を含まない $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 又は $\text{Ti}(\text{DPM})_3$ を用いたところ、各原料を個別に供給した場合と同等の気化残渣量となり、Ba及びSrの含有率が低下するといった異常が解消された。なお、 $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_2(\text{DPM})_2$ を混合した場合についても実用上問題は無いことが確認されている。

【0112】このような本発明の第16の態様にかかるCVD原料を用いると、成膜種である全ての金属錯体が単一の溶液となっていて、1つの原料供給系を通して気化器に輸送されるので、常に混合時点での組成比が保たれたまま原料が供給され、繰り返し成膜した場合の組成再現性を向上させることができる。また、本発明の第1

7の態様にかかる原料選択を行うことにより、長期にわたり安定して原料を使用することができる。

【0113】<第12実施例>以下、本発明の第12実施例にかかる液体原料容器について説明する。図11は、本発明にかかるCVD原料容器の断面図である。図11において60はVCR継ぎ手であり、61は開閉バルブであり、62は圧送ガス導入管であり、63は液体原料排出用配管であり、64はシール用Oリングであり、65は固定ネジであり、66は液体のCVD原料であり、67はスターラであり、68は容器蓋であり、69は液体原料容器本体である。

【0114】この容器中には、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ と $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ とTTIPとをそれぞれ1:1:1のモル比でTHFに溶解させた溶液が保持されている。各成分の濃度は $0.5\text{mol/l}$ となるように調整されている。この原料容器を、図12に示すようなCVD装置に接続し、スターラ67でCVD原料を攪拌しつつ、 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ を成膜し、10回連続して成膜を行ったときの組成の変動を調べた。成膜手順及び分析手段は第5実施例の場合と同様である。原料を攪拌した場合は、原料を攪拌しない場合に比べて、元素組成比 $(\text{Ba}+\text{Sr})/\text{Ti}$ の変動が約半分に改善され、±1%以内に抑制されることがわかった。

【0115】このような液体原料容器を用いると、成膜中に原料が攪拌されているので、比重の異なる有機金属錯体が均一に混合され、供給される原料の成分比、ひいては成膜されるCVD膜の元素組成比の変動が抑制される。

【0116】

【発明の効果】本発明の第1の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な熱雰囲気中で成膜が行われるので、優れた電気特性の薄膜が形成される。

【0117】本発明の第2の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な原料、組成、熱雰囲気中で成膜が行われるので、優れた電気特性のBST膜の形成が十分なスループットで実現される。

【0118】本発明の第3の態様によれば、下地Ptの格子定数が薄膜例えばBST膜の格子定数に近づくので、結晶化が促進される。

【0119】本発明の第4の態様によれば、定量ディスペンサ方式の液体原料供給器によって、1回の成膜に必要な量のCVD原料溶液が一定速度で気化器に送り込まれる。また、1回の成膜毎に、液体原料供給器及びその配管系並びにノズル内部に残っているCVD原料溶液が溶媒で置換されて排出されるので、これらのCVD原料供給系内にCVD原料溶液が残留しない。

【0120】本発明の第5の態様によれば、圧力調整機構によって配管内の圧力が低下するのが防止されるので、CVD原料溶液中の溶媒が先行気化しない。

【0121】本発明の第6の態様によれば、攪拌混合機構(スワラ)によって複数のCVD原料溶液がその内部で均一に混合されるので、薄膜が均質化される。

【0122】本発明の第7の態様によれば、予め溶媒が混入された不活性ガスが気化器に定常供給され、この定常流れに液体原料供給器から供給されるCVD原料溶液が合流してゆく。このためCVD原料が局部的に滞留せず、配管に詰まりが発生しない。

【0123】本発明の第8の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な熱雰囲気で成膜が行われるので、優れた電気特性の薄膜が形成される。

【0124】本発明の第9の態様によれば、成膜初期、中期、終期の各ステップにおいて最適な原料、組成、熱雰囲気で成膜が行われるので、優れた電気特性のBST膜の形成が充分なスループットで実現される。

【0125】本発明の第10の態様によれば、層間絶縁膜の上の $\text{SrTiO}_3$ [ST]膜によって薄膜例えばBST膜の結晶化が促進されるので、ストレージノード側面下端の薄膜の結晶性が改善される。

【0126】本発明の第11の態様によれば、層間絶縁膜の上のシリコン膜によって薄膜例えばBST膜がアモルファス化されるので、層間絶縁膜の表面上の異常モフォロジの発生が抑制される。

【0127】本発明の第12の態様によれば、エタノールの吸着により層間絶縁膜の表面への薄膜例えばBST膜のプリカーサの吸着が促進されるので、層間絶縁膜の表面上の異常モフォロジの発生が抑制される。

【0128】本発明の第13の態様によれば、析出性に優れたTTIPと段差被覆性に優れた $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ の2つの成分に基づく酸化膜が同時に堆積されてゆくの、成膜後の薄膜に段差被覆性と膜質の均一性とが兼ね備えられる。

【0129】本発明の第14の態様によれば、成膜初期にはTTIP溶液による膜質が緻密で均一な膜厚を有する下地膜が形成される。次にアニール処理により結晶化が進行する。その上に $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 溶液による酸化膜が連続的に成長していく。このため、下地膜に対する親和性が高く、下地膜の膜組織を保持した結晶性の高いCVD膜が形成される。

【0130】本発明の第15の態様によれば、CVD原料に基板に対する析出性及び段差被覆性が異なる複数のチタン金属錯体が含まれるので、このCVD原料を用いると成膜時にこれらのチタン金属錯体が同時に供給され、成膜後の薄膜に段差被覆性と膜質の均一性とが兼ね備えられる。

【0131】本発明の第16の態様によれば、CVD原料中の成膜種である全ての金属錯体が単一の溶液となっているので、このCVD原料を用いると上記溶液が1つの原料供給系を通して気化器に輸送され、常に混合時点の組成比を保ったままでCVD原料が供給される。

【0132】本発明の第17の態様によれば、CVD原料に、相互に配位子の置換反応が起こらない有機金属錯体が含まれるので、このCVD原料を用いると各金属錯体が単体として長期に渡って安定に保存される。

【0133】本発明の第18の態様によれば、液体原料容器にCVD原料溶液を攪拌する機能が備えられているので、比重が異なる有機金属錯体が常に均一に混合された状態となる。

【0134】本発明の第19の態様によれば、成膜初期にはスパッタによりBST薄膜が形成される。次にアニール処理により結晶化が進行する。その上に $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ 溶液による酸化膜が連続的に成長していく。このため、下地膜に対する親和性が高く、下地膜の膜組織を保持した結晶性の高いCVD膜が形成される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例を示す、CVD装置の概略構造の模式図である。

【図2】 図1中の移動型サセプタに設けられる基板受け皿の縦断面構造を示す模式図である。

【図3】 本発明の一実施例の作用を説明するための、基板の反り(歪み)の測定値の一例である。

【図4】 本発明の一実施例を示す、基板の表面付近の縦断面構造の模式図である。

【図5】 本発明の一実施例を示す、基板の表面付近の縦断面構造の模式図である。

【図6】 本発明の一実施例を示す、基板の表面付近の縦断面構造の模式図である。

【図7】 本発明の一実施例を示す、CVD装置の概略構造の模式図である。

【図8】 本発明の一実施例を示す、CVD装置の概略構造の模式図である。

【図9】 本発明の一実施例を示す、CVD装置の概略構造の模式図である。

【図10】 本発明の一実施例を示す、CVD装置の概略構造の模式図である。

【図11】 本発明の一実施例を示す、液体原料容器の縦断面構造の模式図である。

【図12】 従来のCVD装置のシステム構成を示す模式図である。

【図13】 従来の基板の表面付近の縦断面構造を示す模式図である。

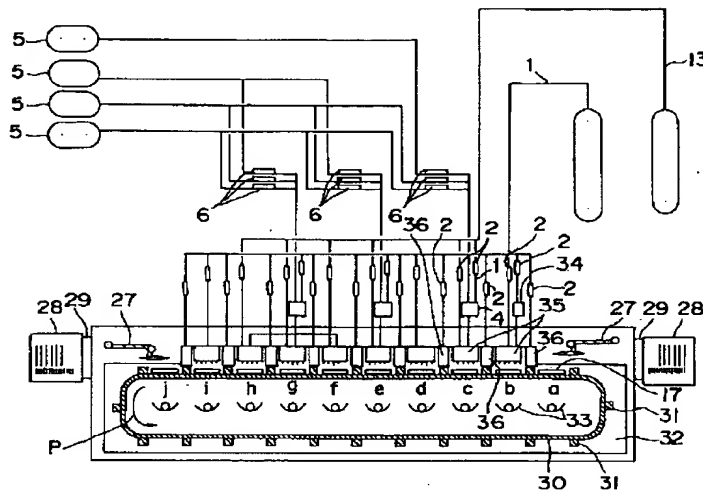
#### 【符号の説明】

1 キャリアガス供給管、2 キャリアガス量調整器、3 接続管、4 気化器、5 液体原料容器、5' 液体原料容器、5'' 液体原料容器、6 液体原料供給器、6' 液体原料供給器、6'' 液体原料供給器、7 ノズル、8 加熱ヒーター、9 絞り部、10 原料ガス輸送管、11 加熱ヒーター、12 原料ガス供給孔、13 反応ガス供給管、14 加熱ヒーター、15 反応室、16 基板加熱機

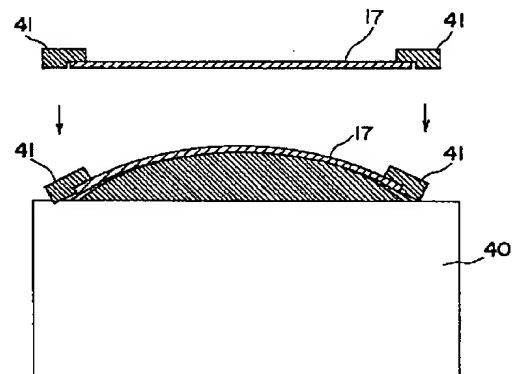
構、17 基板、18 トランジスタ、19 ポリシリコンプラグ、20 層間絶縁膜、21 ストレージノード、22 BST膜、26 パリアメタル、27 ハンドラ、28 ロードアンロード室、29 ゲート、30 移動型サセプタ、31 スペーサ、33 加熱ランプ、34 エタノール蒸気発生装置、35 ガスヘッド、36 仕切り、37 改質層、38 ST膜、39

シリコン膜、40 基板受け皿、41 押え部材、42 加圧管、46 定量ディスペンサ、47 溶媒容器、49 溶媒供給管、50 圧力モニタ、51 圧力調整機構、53 液体原料容器、54 液体原料供給器、55 スワロー、56 ベースガス導入管、57 ベースガス量調整器、59 溶媒流量コントローラ。

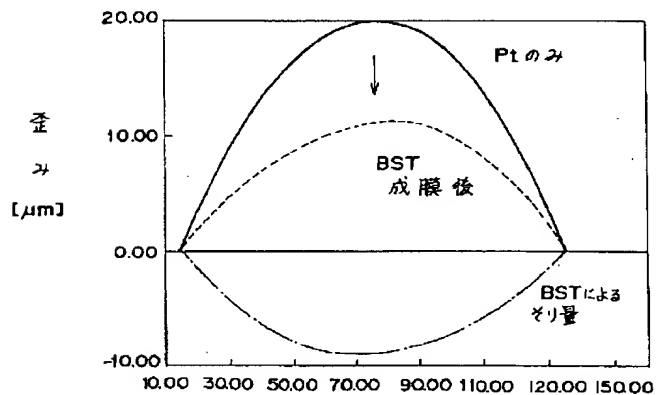
【図1】



【図2】

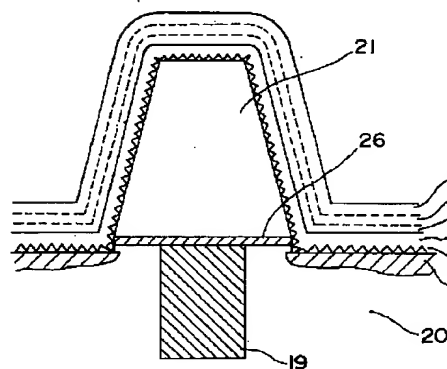


【図3】

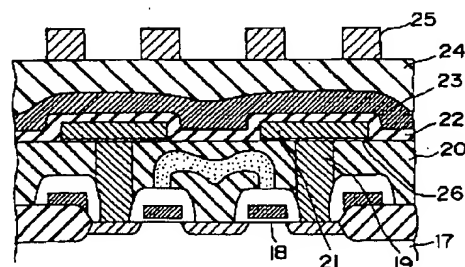


距離 [mm]

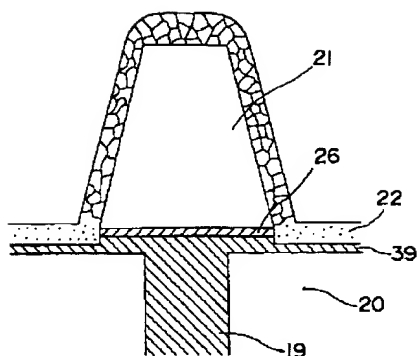
【図4】



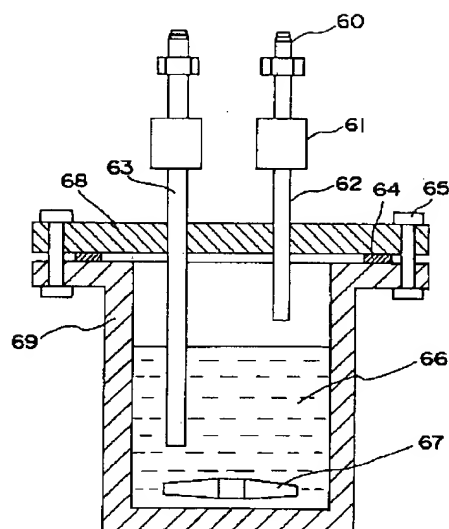
【図13】



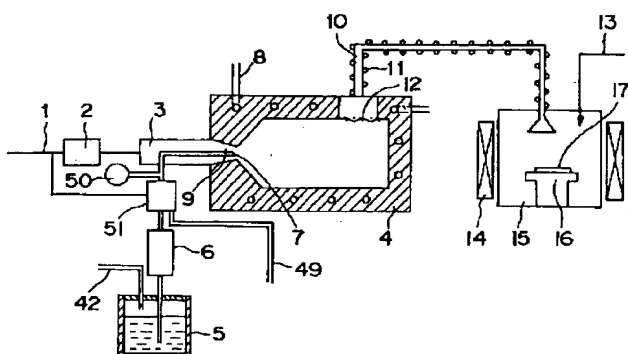
【图 6】



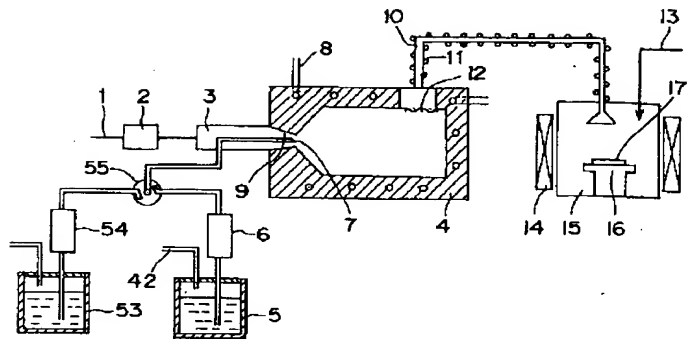
【图 1 1】



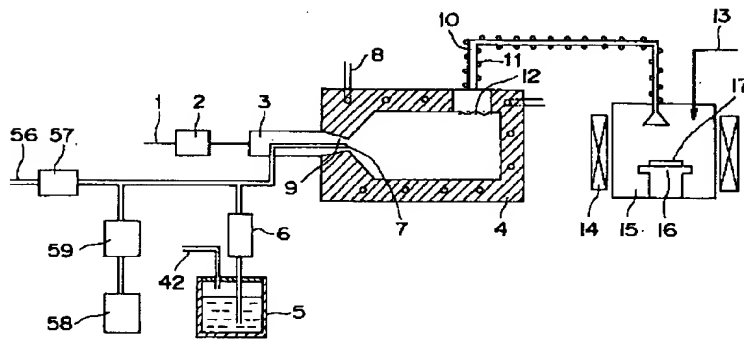
【图 8】



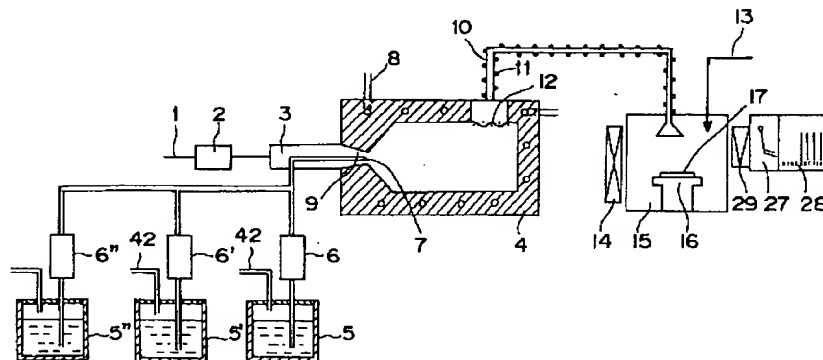
【図 9】



【図 10】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 L	27/108			
	21/8242			

(72)発明者 山向 幹雄  
兵庫県尼崎市塚口本町八丁目 1 番 1 号 三  
菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72)発明者 斧 高一  
兵庫県尼崎市塚口本町八丁目 1 番 1 号 三  
菱電機株式会社半導体基礎研究所内

(72)発明者 奥平 智仁  
兵庫県伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機  
株式会社ユー・エル・エス・アイ開発研究  
所内